

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平9－59519

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 3 月 4 日

|                           |       |        |               |        |
|---------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
| C 0 8 L 97/02             | L S W |        | C 0 8 L 97/02 | L S W  |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 4 頁)

|           |                 |          |  |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平7－210487     | (71) 出願人 | 000183428<br>住友林業株式会社<br>大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号 |
| (22) 出願日  | 平成7年(1995)8月18日 | (72) 発明者 | 渡辺 洋徳<br>大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号<br>住友林業株式会社内    |
|           |                 | (74) 代理人 | 弁理士 浅村 皓 (外3名)                               |

(54) 【発明の名称】 リグノセルロース物質の加熱変性による樹脂原料組成物の製造法

(57) 【要約】

【課題】 木材などのリグノセルロース物質から樹脂原料組成物を製造する工業的に優れた方法を提供する。

【解決手段】 木材などのリグノセルロース物質にフェノール化合物、多価アルコールなどの溶媒を添加して加熱変性させて樹脂原料組成物を製造する際に、水蒸気による内部加熱により加熱変性させることによって、短時間にかつ簡便に、目的とする樹脂原料組成物を製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リグノセルロース物質に溶媒を添加し加熱変性して液化することによる樹脂原料組成物の製造法において、加熱変性を水蒸気による内部加熱により行うことを特徴とする樹脂原料組成物の製造法。

【請求項2】 水蒸気による内部加熱とともに、熱媒による外部加熱を行う請求項1記載の製造法。

【請求項3】 水蒸気による内部加熱により、反応温度を上昇させ、その後一定温度に保って加熱変性を行う請求項1記載の製造法。

【請求項4】 水蒸気による内部加熱を、水蒸気圧力1～40kg/cm<sup>2</sup>、温度120～260℃の条件で行う請求項3記載の製造法。

【請求項5】 水蒸気による内部加熱により反応容器内の温度をあらかじめ上昇させ、次いで発生したドレーンを除去した後、反応容器内にリグノセルロース物質及び溶媒を投入して、加熱変性する請求項1記載の製造法。

【請求項6】 溶媒として、フェノール化合物、あるいはフェノール化合物と酸もしくはアルカリ化合物を用いる請求項1から5のいずれかに記載の製造法。

【請求項7】 溶媒として、多価アルコール化合物を用いる請求項1から5のいずれかに記載の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は更新可能な資源である草木類等の木材などのリグノセルロース物質の有効利用に関する。更に詳細には、本発明は、木材などのリグノセルロース物質に溶媒を添加し加熱変性して液化することによる樹脂原料組成物の製造法である。本発明により得られる樹脂原料組成物はさらにメチロール化、エポキシ化、ウレタン化等の処理により樹脂となる性質を持つものであり、従って本発明の製造法は木材などの廃棄物の有効利用に極めて有用なものである。

## 【0002】

【従来の技術】現在木材工業等においては、製材時に排出される樹皮、おが屑、板屑等の廃棄物の処理が大きな問題となっている。また、林業経営者も間伐材（立木を太い優良木にするため間引切りした若年木）の利用方法に苦慮している。そのためこれら木質系廃棄物の有効利用法の開発が急がれている。木材などのリグノセルロース物質の有効利用の方法として、木材にフェノール化合物、多価アルコール化合物などを添加して加熱変性化して木材溶液とし、得られるこの木材溶液を樹脂原料として用いる方法が知られている。

【0003】これらの方法では、通常、反応容器にリグノセルロース物質及び溶媒を投入し、オイルや水蒸気熱媒等によって反応容器を外部加熱して、リグノセルロース物質を加熱変性して液化する方法が採用されている。このような液化技術を工業化する際、容量の大きい反応装置で行う場合には、溶媒および原料となる木材などの

リグノセルロース物質中の水分の加温に長時間を要してしまうため、液化に長時間を要するという難点がある。そこで予め原料となるリグノセルロース物質を完全に乾燥しておくことも考えられるが、乾燥したリグノセルロース物質を用いた場合には得られる樹脂原料組成物の粘度が高くなり作業が非常に困難となる。このため反応溶媒比率の大きい処理のみしかできないという難点がある。また攪拌装置を取り付けても装置内の原料全体を均等に加温するのに長時間を要するという欠点がある。

10 【0004】一方、リグノセルロース材料とフェノール化合物とを加熱下に溶解反応させるに際し、20ないし40kg/cm<sup>2</sup>の圧力と200～250℃の温度を有する飽和水蒸気で処理して溶解反応を促進する方法が報告されている（特開平4-126725号公報）。しかしながら、この方法では、飽和水蒸気で処理直後に一気に圧力を解放する爆砕処理であって、この爆砕処理は爆砕装置内で行われ、その後に通常の反応容器に移して液化反応を行うものであって、極めて複雑な方法である。

## 【0005】

20 【発明が解決しようとする課題】以上のように、従来のリグノセルロース物質の液化技術は、工業的規模で実施する場合には、いずれもその効率が十分でなく複雑なものである。そこで、本発明の目的は、製造時間が短縮化され、製造方法が簡便化された工業的に有利な、リグノセルロース物質の加熱変性による樹脂原料組成物の製造法を提供することにある。

## 【0006】

30 【課題を解決するための手段】本発明者は、工業的に有利な、リグノセルロース物質の加熱変性による樹脂原料組成物の製造法を開発することを目的として鋭意研究した結果、リグノセルロース物質の加熱による変性液化を、従来のオイル等による外部加熱にかえて、水蒸気による内部加熱により実施することによって、上記目的が達成されることを見出し本発明を完成させた。即ち、本発明は、リグノセルロース物質に溶媒を添加し加熱変性して液化することによる樹脂原料組成物の製造法において、加熱変性を水蒸気による内部加熱により行うことを特徴とする樹脂原料組成物の製造法である。

## 【0007】

40 【発明の実施の形態】本発明の樹脂原料組成物の製造法における出発原料物質であるリグノセルロース物質とは、オガ屑、木粉、木材チップ、単板クズ、合板切りクズ、樹皮等の植物繊維素およびワラ、モミガラ、コーヒー豆カス、バガス絞りカス、ビートパルプ等のセルロース類、リグニン類等を主成分とする植物由来材料各種のものを言う。このようなリグノセルロース物質を液化変性するために添加する溶媒としては、例えば、フェノール化合物、多価アルコール化合物などが挙げられる。かかるフェノール化合物としては、フェノール、*o*-、*m*-、*p*-クレゾール、3，5-、2，3-、2-6-キ

3

シレノール、*o*-、*m*-、*p*-プロピルフェノール、*o*-、*m*-、*p*-セカンダリーブチルフェノール、*o*-、*m*-、*p*-ターシャリーブチルフェノール、ヘキシルフェノール、フェニルフェノール、オクチルフェノール、ナフトール等の一価のフェノール；カテコール、レゾルシノール、キノール、ビスフェノールA、ビスフェノールB、ビスフェノールF等の二価のフェノール；ピロガロール、フロログルシル、トリヒドロベンゼン、没食子酸等の三価のフェノールおよびこれらの塩化物等がある。

【0008】フェノール化合物は、単独でも用い得るが、酸もしくはアルカリ化合物と併用してもよい。酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸などの鉱酸；ギ酸、酢酸、*p*-トルエンスルホン酸などの有機酸等が挙げられる。アルカリ化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物；水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物；炭酸カルシウムなどのアルカリ金属炭酸塩；アンモニア；あるいはモノエタノールアミンなどのアミン類等がある。溶媒として用いられる多価アルコール化合物としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサジオールなどが挙げられる。多価アルコール化合物は、前記した酸と併用することもできる。

【0009】本発明においては、木材などのリグノセルロース物質に対して、上記した溶媒を通常10-1，000重量%添加する。本発明では、オガ屑、樹皮等のリグノセルロース物質に、フェノール化合物、多価アルコールなどの溶媒を添加し、反応初期には通常、溶媒の沸点温度以下で加熱することにより発熱による暴走反応を防ぎ、後期には反応温度を上昇させて一定に保ち液化反応を進行させて樹脂原料組成物を得る。

【0010】本発明では、リグノセルロース物質の加熱変性を行う際の加熱は、従来採用されていたオイル等による外部加熱にかえて、水蒸気による内部加熱により行う。すなわち、耐圧反応容器に木材などのリグノセルロース物質及び溶媒を仕込み、次いで密閉状態で水蒸気を吹込んで反応容器内の温度を上昇させる。通常、この場合、水蒸気圧力1-40kg/cm<sup>2</sup>で系内温度を120-260℃程度まで上昇させる。水蒸気による内部加熱により極めて短時間に、例えば5分間程度で目的の温度に上昇させることが可能である。系内温度を上昇させた後は、温度を一定に保って液化反応を進行させる。このように、耐圧反応容器内に反応材料を仕込み、その後、密閉状態で加温して温度を上昇させ、次いで一定温度に保つ加熱方法は、原料である木材などのリグノセルロース物質の含水率が高く、この含水率の高い原料をそのまま用いて反応を行う場合に適している。

【0011】本発明では、水蒸気による内部加熱とともに

4

に、従来採用されているオイル等の熱媒による外部加熱を併用してもよい。例えば、耐圧反応容器内に反応材料を仕込み密閉した後、熱媒による外部加熱とともに水蒸気を反応容器内に吹込んで系内温度を上昇させ、一定温度に達した後、熱媒による外部加熱によって温度を一定に保って液化反応を進行させることができる。

【0012】また、本発明では、原料である木材などのリグノセルロース物質として、含水率の低いものを用い、液化反応においても含水率を低く保って反応を実施する場合には、先ず、耐圧反応容器内に水蒸気のみを吹込んで系内温度を上昇させ、その後に系内に発生したドレーン除去し、次いでリグノセルロース物質及び溶媒を耐圧反応容器に仕込んで、反応温度を上昇させその後一定に保って液化反応を進行させる方法を採用することもできる。このような方法の場合、最初の水蒸気の吹込みは、通常、水蒸気圧力1-40kg/cm<sup>2</sup>、温度120-260℃で行うことができる。

【0013】本発明の製造法においては、リグノセルロース物質の溶液粘度を低めたり、溶解を助長する目的で反応の始めに、あるいは、その途中で、水、アセトン、酢酸エチルなどの有機溶媒を添加、共存させることも可能である。また、反応初期の発熱による暴走反応を緩和したり、出発物質である木材などのリグノセルロース物質中の大量の水分を系外に取り除くために、水と共沸性の有機溶媒等や生成する樹脂原料組成物を溶解するような溶媒等を反応初期や反応中に添加することも可能である。本発明の製造法において用いる装置は、耐圧反応容器で反応を均一にするために大きなトルクのかけられる攪拌装置を付帯していることが望ましい。本発明の方法により製造される樹脂原料組成物は、未反応のフェノール類を含むと含まざるとにかかわらずアルデヒド類、エポキシ類、イソシアネート類等と高い反応性を持っている。従って得られる樹脂原料組成物は酸、アルカリ触媒、または加熱により高分子樹脂物質となる性質を有している。従って、本発明によって得られる樹脂原料組成物は、接着材、成型物等の原料となるものである。

【0014】

【発明の効果】木材などのリグノセルロース物質に、フェノール化合物、多価アルコール化合物などの溶媒を添加して、加熱変性して液化させる際に、水蒸気による内部加熱による方法を採用することにより、極めて短時間に、かつ簡便に目的とする樹脂原料組成物を製造することができる。また、水蒸気による内部加熱、すなわち反応容器内に仕込まれたリグノセルロース物質に水蒸気を吹込むことにより、リグノセルロース物質の液化が促進される。

【0015】

【実施例】

実施例1

スギおが屑100g（含水率71.4%）とフェノール



5

100 g (木粉/フェノール=5/5) を攪拌装置および水蒸気配管を取り付けた2 L耐圧反応容器に秤とり、系内温度が250℃になるまで容器内部へ水蒸気 (ゲージ圧力約35kg/cm<sup>2</sup>) で5分間処理した。その後水蒸気により250℃で1時間保った後、黒色の物質を得た。この液体をG3のガラスフィルターで濾過した。濾過後の残さ物をジオキサンで洗浄すると、ガラスフィルター上に残さとして約3%の黒色物質を得た。

#### 実施例2

スギおが屑120 g (含水率71.4%) とフェノール30 g (木粉/フェノール=7/3) と水酸化ナトリウム3 g を攪拌装置および水蒸気配管を取り付けた2 L耐圧反応容器に秤とり、系内温度が250℃になるまで容器内部へ水蒸気 (ゲージ圧力約35kg/cm<sup>2</sup>) で5分間処理した。その後水蒸気により250℃で1時間保った後、黒色の物質を得た。この液体をG3のガラスフィルターで濾過した。濾過後の残さ物をジオキサンで洗浄すると、ガラスフィルター上に残さとして約0.6%の黒色物質を得た。

#### 実施例3

スギおが屑120 g (含水率71.4%) とフェノール30 g (木粉/フェノール=7/3) と水酸化ナトリウム3 g を攪拌装置および水蒸気配管を取り付けた2 L耐圧反応容器に秤とりオイル熱媒により反応容器を暖めつつ、系内温度が180℃になるまで容器内部へ水蒸気 (ゲージ圧力約10kg/cm<sup>2</sup>) で5分間処理を併用した。その後徐々にオイル熱媒により250℃まで昇温させ、250℃で1時間保った後、黒色の物質を得た。この液体をG3のガラスフィルターで濾過した。濾過後の残さ物をジオキサンで洗浄すると、ガラスフィルター上に残さとして約0.6%の黒色物質を得た。

#### 【0016】実施例4

攪拌装置および水蒸気配管を取り付けた2 L耐圧反応容器の系内温度が150℃になるまで容器内部へ水蒸気 (ゲージ圧力約4kg/cm<sup>2</sup>) で2分間処理した。ドレー

6

ンを抜いた後スギおが屑30 g (含水率0%) とフェノール70 g (木粉/フェノール=3/7) と硫酸2.1 g を投入し、水蒸気により150℃で30分保った後、黒色の物質を得た。この液体をG3のガラスフィルターで濾過した。濾過後の残さ物をジオキサンで洗浄すると、ガラスフィルター上に残さとして約5%の黒色物質を得た。

#### 実施例5

攪拌装置および水蒸気配管を取り付けた2 L耐圧反応容器の系内温度が150℃になるまで容器内部へ水蒸気 (ゲージ圧力約4kg/cm<sup>2</sup>) で2分間処理した。ドレーンを抜いた後スギおが屑30 g (含水率0%) とPEG400 60 g、グリセリン30 g (木粉/溶媒=1/3) と硫酸2.7 g を投入し、水蒸気により150℃で30分保った後、黒色の物質を得た。この液体をG3のガラスフィルターで濾過した。濾過後の残さ物をジオキサンで洗浄すると、ガラスフィルター上に残さとして約5%の黒色物質を得た。

#### 【0017】比較例1

スギおが屑120 g (含水率71.4%) とフェノール30 g (木粉/フェノール=7/3) と水酸化ナトリウム3 g を、攪拌装置の着いた2 L耐圧反応容器に秤とり、油浴中で系内温度を180℃±5℃で加温を弱め、加温開始からおよそ1時間かけて徐々に250℃まで昇温させ、さらに250℃で1時間保った後、黒色の物質を得た。この液体をG3のガラスフィルターで濾過した。濾過後の残さ物をジオキサンで洗浄すると、ガラスフィルター上に残さとして約0.6%の黒色物質を得た。次に濾過物を減圧蒸留し水分を取り除きICIコンプレート粘度計 (モータースピード750rpm、プレート温度25℃) を用いて粘度を測定したところ17.6poiseであった。このように、水蒸気による内部加熱によらないで実施した場合には、反応全体で2時間以上を要した。

**PAT-NO:** JP409059519A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 09059519 A  
**TITLE:** PRODUCTION OF RESIN RAW  
MATERIAL COMPOSITION BY  
THERMAL MODIFICATION OF  
LIGNOCELLULOSIC SUBSTANCE  
**PUBN-DATE:** March 4, 1997

**INVENTOR-INFORMATION:**

| NAME               | COUNTRY |
|--------------------|---------|
| WATANABE, HIRONORI |         |

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

| NAME                     | COUNTRY |
|--------------------------|---------|
| SUMITOMO FORESTRY CO LTD | N/A     |

**APPL-NO:** JP07210487  
**APPL-DATE:** August 18, 1995

**INT-CL (IPC):** C08L097/02

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To simply produce a resin raw material composition extremely useful for effective utilization of wastes such as wood in an ultrashort time by carrying out the thermal modification according to the internal heating with steam.

SOLUTION: The thermal modification is carried out by the internal heating with steam (preferably under conditions of 120–260°C temperature under 1–40kg/cm<sup>2</sup> steam pressure) in adding (B) a solvent, preferably a phenol compound or the phenol compound and an acid or an alkaline compound, especially a polyhydric alcohol compound to (A) a lignocellulosic substance and thermally modifying and liquefying the component (A). Furthermore, the temperature in a reactional vessel is previously raised by the internal heating with the steam and produced drain is subsequently removed. The components (A) and (B) are then preferably charged into the reactional vessel in thermally modifying the component (A).

COPYRIGHT: (C)1997,JPO